




Small-volume NOx adsorber

Patent number: DE10053904
Publication date: 2002-05-16
Inventor: BRUECK ROLF (DE)
Applicant: EMITEC EMISSIONSTECHNIK (DE)
Classification:
- **International:** F01N3/28; F01N3/10; F01N3/08
- **European:** B01D53/94K2D2; F01N3/08B; F01N3/08B2
Application number: DE20001053904 20001031
Priority number(s): DE20001053904 20001031

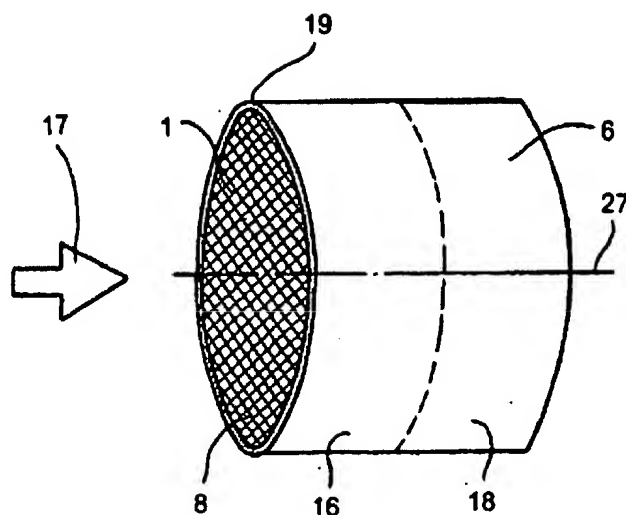
Also published as:

 WO0236243 (A3)
 WO0236243 (A2)
 US2004071609 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10053904

The invention relates to a supporting body (1) comprising an adsorber material (2) for adsorbing nitrogen oxides of an exhaust gas, which is produced in at least one combustion chamber (3) of an internal combustion engine (4), and to an operating mode of an internal combustion engine (4) that is equipped with an exhaust system (20) having a supporting body (1) of the aforementioned type. All combustion chambers (3) of the internal combustion engine (4) together have a combustion chamber volume (5) and the supporting body (1) has an adsorber volume (6), whereby the adsorber volume (6) is provided such that it is less than 75 %, in particular, less than 45 %, and preferably even less than 5 % of the combustion chamber volume (5). A supporting body (1) of this type ensures a good cold-start behavior of the exhaust system (20) and prevents the emission of nitrogen oxides, in particular, when using said operating mode of the exhaust system (20).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 53 904 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:
F 01 N 3/28
F 01 N 3/10
F 01 N 3/08

⑲ Aktenzeichen: 100 53 904.1
⑳ Anmeldetag: 31. 10. 2000
㉑ Offenlegungstag: 16. 5. 2002

DE 100 53 904 A 1

⑦1 Anmelder:
Emitec Gesellschaft für Emissionstechnologie
mbH, 53797 Lohmar, DE

⑦4 Vertreter:
Kahlhöfer-Neumann-Heilein, Patentanwälte, 40210
Düsseldorf

⑦2 Erfinder:
Brück, Rolf, 51429 Bergisch Gladbach, DE

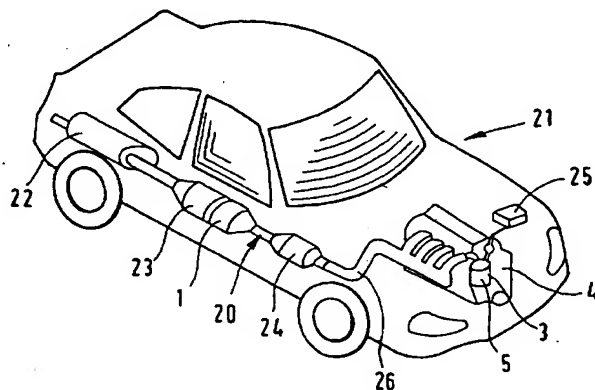
⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 196 36 041 A1
US 57 95 553

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Kleinvolumiger NO_x-Adsorber

⑤7 Trägerkörper (1) mit einem Adsorbiermaterial (2) zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases, das in wenigstens einer Brennkammer (3) einer Verbrennungskraftmaschine (4) erzeugt wird, wobei alle Brennkammern (3) insgesamt ein Brennkammervolumen (5) und der Trägerkörper (1) ein Adsorbervolumen (6) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbervolumen (6) 5% bis 75%, vorzugsweise 5% bis 45%, des Brennkammervolumens (5) beträgt. Ein solcher Trägerkörper gewährleistet ein gutes Kaltstartverhalten der Abgasanlage und vermeidet den Ausstoß von Stickoxiden.



DE 100 53 904 A 1

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Trägerkörper mit einem Adsorbiermaterial zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases, das in wenigstens einer Brennkammer einer Verbrennungskraftmaschine erzeugt wird. Derartige Trägerkörper werden bevorzugt in Abgasanlagen mobiler Kraftfahrzeuge eingesetzt.

[0002] Während bei der vollständigen Verbrennung eines nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzten Brennstoffes lediglich die unschädlichen Stoffe Kohlendioxid (CO_2) und Wasser (H_2O) entstehen, enthalten Abgase von Verbrennungskraftmaschinen zusätzliche Produkte aus unvollständiger Oxidation wie beispielsweise Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) oder teilverbrannte oder unverbrannte Kohlenwasserstoffe (H_mC_n). Außerdem enthält das Abgas die Oxidationsprodukte des Stickstoffs NO und NO_2 . Da Stickoxide bereits in sehr geringen Mengen (ppb-Bereich) beispielsweise die Bildung von bodennahem Ozon verstärken, muß eine Stickoxid-Emission vermieden werden.

[0003] Neben den Präventivmaßnahmen zur Reduzierung der Stickoxidkonzentration mit Hilfe eines geeigneten Motormanagements ist es bekannt, das erzeugte Abgas einer Reinigungsprozedur zu unterziehen. Hierzu wird beispielsweise ein Dreiwege-Katalysator verwendet, der die drei wichtigsten Schadstoffe (Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff, Stickoxid) aus den Abgasen oxidativ entfernt. Dabei werden die Kohlenmonoxide und die unverbrannten Reste von Kohlenwasserstoff durch Stickoxid und Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Die Stickoxide werden dabei zu Stickstoff reduziert. Derartige Katalysatoren ermöglichen zwar einen beschleunigten Ablauf dieser Reaktionen, sorgen jedoch nicht für eine vollständige Umsetzung. Dies ist unter anderem darin begründet, daß während bestimmter Betriebszustände der Verbrennungskraftmaschine die Verweildauer des Abgases in dem Katalysator so gering ist, daß die oben beschriebenen Reaktionen nicht vollständig ablaufen können. Eine effektive Reduktion der Stickoxide ist nur in Anwesenheit einer bestimmten Menge Wasserstoff oder Kohlenmonoxid im Abgas möglich, während sich nennenswerte Sauerstoffkonzentrationen verbieten. Dies bedeutet, daß die Verbrennungskraftmaschine bevorzugt im fetten Bereich ($\lambda < 1$) betrieben werden müßte, was jedoch insbesondere im Hinblick auf den Kraftstoffverbrauch nicht erwünscht ist.

[0004] Aus der Patentschrift US 5,795,553 ist ein Trägersubstrat mit einer Beschichtung bekannt, welcher eine Adsorption von Stickoxiden in einer sauerstoffreichhaltigen Umgebung ermöglicht. Dieses Substrat desorbiert das gespeicherte Stickoxid zu dem Zeitpunkt, wenn eine ausreichende Menge von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoff im Abgas vorhanden ist. Dazu weist die Beschichtung chemische Verbindungen von einem Alkalimetall mit Kupfer und Hydrozirkonoxid auf. Als Alkalimetall wird bevorzugt Natrium oder Kalium verwendet. Dieses Trägersubstrat erlaubt die Speicherung von Stickoxiden bei Sauerstoffüberschuß und gewährleistet eine Desorption der Stickoxide, wenn eine katalytische Umsetzung durch einen Katalysator möglich ist.

[0005] Bei einer Auslegung der Speicherkapazität eines derartigen Trägersubstrates ist zusätzlich auf das Ansprungsverhalten eines nachgeschalteten Katalysators abzustellen. Die Verwendung von relativ großvolumigen Stickoxid-Speichern hat zur Folge, daß dem Abgas in der Kaltstartphase der Verbrennungskraftmaschine sehr viel thermische Energie entzogen wird. Dies hat eine verzögerte Erwärmung des Katalysators zur Folge, der erst ab einer Temperatur von

ca. 250°C mit einer katalytischen Umsetzung der Schadstoffe im Abgas beginnt. Ist die Speicherkapazität des Stickoxid-Speichers zu gering, kann es zu Stickoxid-Emissionen und folglich zu einer Verschmutzung der Umwelt kommen.

[0006] Hiervon ausgehend ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Trägerkörper mit einem Adsorbiermaterial zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases anzugeben, dessen Speicherkapazität so gestaltet ist, daß das Kaltstartverhalten der Abgasanlage nicht wesentlich beeinflußt wird.

[0007] Die Aufgabe wird durch einen Trägerkörper gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0008] Der erfindungsgemäße Trägerkörper mit einem Adsorbiermaterial zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases weist ein Adsorbervolumen auf. Hierbei schießt das Adsorbervolumen auch eventuelle Hohlräume oder Kanäle des Trägerkörpers ein. Das Abgas wird in wenigstens einer Brennkammer einer Verbrennungskraftmaschine erzeugt. In der Brennkammer wird ein Kraftstoff-Luft-Gemisch verbrannt und das Abgas generiert. Bekannte Verbrennungskraftmaschinen weisen vorzugsweise 4, 6 oder 8 derartige Brennkammern auf. Alle Brennkammern zusammen haben ein bestimmtes Brennkammervolumen. Für übliche Personenkraftwagen liegen die Brennkammervolumina beispielsweise zwischen 1,2 und 4,2 Liter. Bei Motorrädern liegt das Brennkammervolumen bei etwa 0,25 bis 1,5 Liter. Der hier vorgeschlagene Trägerkörper zeichnet sich dadurch aus, daß das Adsorbervolumen 5% bis 75%, vorzugsweise 5% bis 45% und insbesondere 5% und 25% des Brennkammervolumens beträgt.

[0009] Dabei haben Untersuchungen überraschenderweise ergeben, daß ein Stickoxid-Adsorber mit einem relativ kleinen Volumen ausgestaltet werden kann. Dies steht im Gegensatz zu der allgemeinen Ansicht, daß aufgrund der überwiegend mageren (sauerstoffreichen) Betriebsweise der Verbrennungskraftmaschine mit einer deutlichen Erhöhung der Stickoxid-Emission zu rechnen ist. Ein derartig kleinvolumiger Adsorber stellt eine relativ kleine thermische Masse dar, wodurch dem Abgas in der Kaltstartphase der Verbrennungskraftmaschine nur sehr wenig Wärme entzogen wird. Dies erlaubt beispielsweise ein sehr schnelles Aufheizen eines nachgeschalteten Katalysators, wodurch nach bereits einem sehr kurzen Zeitraum die Anspringtemperatur zur Reduktion ankommender Stickoxide erreicht wird. Dies hat ebenfalls zur Folge, daß der Trägerkörper mit dem Adsorbiermaterial aufgrund des geringeren Zeitraumes weniger Stickoxide adsorbieren muß. Der erfindungsgemäße Trägerkörper gewährleistet somit eine effektive Reduktion von Stickoxiden im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine, wobei selbst geringste Emissionen im ppb-Bereich ("parts per billion") vermieden werden.

[0010] Gemäß einer Ausführungsform weist der Trägerkörper eine über einen Querschnitt verteilte Anzahl für das Abgas durchströmbare Kanäle auf, wobei die mittlere Kanaldichte über den Querschnitt mindestens 700 cpsi ("cells per square inch"), vorzugsweise größer 1000 cpsi und insbesondere größer 1600 cpsi beträgt. Eine so hohe Anzahl an Kanälen stellt eine große Oberfläche mit Adsorbiermaterial zur Verfügung. Dies gewährleistet einen intensiven Kontakt des Abgases mit dem Adsorbiermaterial und verbessert die volumenspezifische Speicherkapazität des Trägerkörpers.

[0011] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform weist der Trägerkörper Blechlagen auf, die zumindest teilweise so strukturiert sind, daß diese für ein Abgas durchströmbare Kanäle bilden. Ein Trägerkörper mit Blechlagen hat den Vorteil, daß dieser bei gleichem Volumen eine grö-

Bere Oberfläche und einen geringen Druckverlust gegenüber beispielsweise einem Trägerkörper aus Keramik aufweist. Die Blechlagen sind dabei vorzugsweise mit Blechen ausgeführt, welche eine Dicke von 0,02 mm bis 0,08 mm haben, insbesondere kleiner als 0,03 mm. Dies hat eine geringe oberflächenspezifische Wärmekapazität zur Folge, wodurch der Entzug von thermischer Energie aus dem Abgas weiter reduziert wird.

[0012] Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung weist das Adsorbiermaterial eine Zeolithstruktur und/oder Kaliumoxidbestandteile auf. Die geometrische Eigenschaft der Zeolithstruktur gewährleistet eine sehr große Speicherkapazität. Die Oxide von Alkalimetallen, insbesondere Kaliumoxid, unterstützen besonders effektiv die Adsorption von Stickoxiden. Dabei haben Untersuchungen gezeigt, daß insbesondere eine Kombination von Kaliumoxidbestandteilen mit einem metallischen Trägerkörper eine dauerhafte und sehr effektive Speicherung von Stickoxiden gewährleistet.

[0013] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung wird vorgeschlagen, daß der Trägerkörper eine katalytisch aktive Beschichtung zur Reduktion von Stickoxiden aufweist. Auf diese Weise ist bei entsprechenden Betriebsbedingungen die sofortige Reduktion der desorbierten oder gerade ankommenden Stickoxide gewährleistet. Dabei ist es besonders vorteilhaft, daß das Adsorbiermaterial in einer ersten Zone angeordnet ist, wobei der Trägerkörper in Strömungsrichtung des Abgases nachfolgend eine zweite Zone mit der katalytisch aktiven Beschichtung aufweist. Eine derartige axiale Unterteilung des Trägerkörpers in eine erste Zone zum Adsorbieren und eine zweite Zone zum Reduzieren der Stickoxide zeichnet sich durch einen sehr einfachen Aufbau aus und verhindert beispielsweise gegenläufige chemische Reaktionen aufgrund des Adsorptionsvorgangs einerseits und der katalytischen Umsetzung andererseits. Dabei ist es stets gewährleistet, daß die desorbierten Stickoxide nachfolgend mit einer katalytisch aktiven Beschichtung in Kontakt treten.

[0014] Weitere vorteilhafte und besonders bevorzugte Ausgestaltungen der Trägermatrix werden nachfolgend anhand der Zeichnungen beschrieben. Dabei zeigen:

[0015] Fig. 1 Schematisch ein Automobil mit Verbrennungskraftmaschine und Abgasanlage;

[0016] Fig. 2 schematisch und perspektivisch den Aufbau einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Trägermatrix;

[0017] Fig. 3 eine Schnittansicht einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Trägerkörpers;

[0018] Fig. 4 schematisch eine erste Detailansicht und

[0019] Fig. 5 eine zweite Detailansicht einer Ausführungsform eines Trägerkörpers.

[0020] Fig. 1 zeigt schematisch ein Automobil 21 mit einer Verbrennungskraftmaschine 4. Die Verbrennungskraftmaschine 4 weist eine Motorsteuerung 25 auf, welche die Verbrennungsvorgänge in den vier Brennkammern 3 steuert. Die vier Brennkammern 3 haben ein Brennkammervolumen 5, welches sich aus den einzelnen Teilvolumina der Brennkammern 3 zusammensetzt. In den Brennkammern 3 wird ein Kraftstoff-Luft-Gemisch verbrannt, und das hierbei erzeugte Abgas wird anschließend durch die Abgasanlage geführt. Dabei wird das Abgas gereinigt und anschließend an die Umgebung abgegeben. Die der Verbrennungskraftmaschine 4 nachgeschaltete Abgasanlage 20 weist eine Abgasleitung 26 auf, in der in Strömungsrichtung (nicht dargestellt) ein Vorkatalysator 24, ein erfindungsgemäßer Trägerkörper 1, ein Hauptkatalysator 23 und ein Schalldämpfer 22 angeordnet sind. Der Vorkatalysator 24 ist beispielsweise elektrisch beheizbar ausgeführt, wodurch bereits nach einem sehr kurzen Zeitraum nach dem Kaltstart der Verbren-

nungskraftmaschine 4 eine katalytische Umsetzung von Schadstoffen im Abgas möglich ist. Stromabwärts ist ein Trägerkörper 1 mit einem Adsorbiermaterial 2 (nicht dargestellt) zum Adsorbieren von Stickoxiden des Abgases angeordnet. Der Trägerkörper 1 weist hierbei ein Adsorbervolumen 6 (nicht dargestellt) auf, welches 5% bis 75% des Brennkammervolumens 5 der Verbrennungskraftmaschine 4 beträgt. Der Trägerkörper 1 adsorbiert die Stickoxide während bestimmter Betriebszustände der Verbrennungskraftmaschine 4 oder der Abgasanlagen 20. Bei geeigneten Betriebszuständen desorbieren die Stickoxide aus dem Trägerkörper 1 und werden in dem nachfolgenden Hauptkatalysator 23 zu Stickstoff reduziert. Die aufgrund der explosionsartigen Verbrennung entstehenden Druckschwankungen des Abgasstromes werden in dem Schalldämpfer 22 reduziert, wodurch die Geräuschemission des Automobils reduziert wird.

[0021] Fig. 2 zeigt schematisch und perspektivisch eine Ausführungsform eines Trägerkörpers 1 mit seinem Adsorbervolumen 6. Der Trägerkörper 1 weist axial 27 in Strömungsrichtung 17 hintereinander angeordnet eine erste Zone 16 und eine zweite Zone 18 auf. Die erste Zone 16 weist ein Adsorbiermaterial 2 (nicht dargestellt) zum Adsorbieren von Stickoxiden auf, während die zweite Zone 18 mit einer katalytisch aktiven Beschichtung 15 (nicht dargestellt) zur Reduktion von Stickoxiden ausgeführt ist. Das Abgas durchströmt den Trägerkörper 1 durch eine Vielzahl von Kanälen 8, welche im wesentlichen parallel zur Achse 27 verlaufen. Der Trägerkörper 1 ist hierbei mit einem Mantelrohr 19 ausgeführt, welches beispielsweise zur Fixierung des Trägerkörpers 1 in einer Abgasanlage 20 dient.

[0022] Fig. 3 zeigt schematisch eine Schnittansicht einer weiteren Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Trägerkörpers mit einem Mantelrohr 19. Der Trägerkörper 1 weist dabei Blechlagen 9 auf, die zumindest teilweise so strukturiert sind, daß diese für das Abgas durchströmbar sind. Die Blechlagen 9 weisen dazu gewellte Bleche 11 und glatte Bleche 10 auf, die für das Abgas durchströmbare Kanäle 8 begrenzen. Die gemittelte Anzahl der Kanäle 8 über den Querschnitt 7 des Trägerkörpers 1 beträgt dabei mindestens 700 cpsi ("cells per square inch").

[0023] Fig. 4 zeigt schematisch und in einer Detailansicht das Adsorbiermaterial 2 zum Adsorbieren von Stickoxiden des Abgases in der ersten Zone 16. Der Trägerkörper 1 ist hier mit glatten 10 und gewellten Blechen 11 gebildet, die eine Dicke 12 von 0,02 mm bis 0,08 mm haben. Die derart begrenzten Kanäle 8 sind mit dem Adsorbiermaterial 2 beschichtet, wobei daß Adsorbiermaterial 2 eine Zeolithstruktur 13 und Kaliumoxidbestandteile 14 aufweist. Dies gewährleistet eine besonders hohe Speicherkapazität für Stickoxide.

[0024] Fig. 5 zeigt schematisch und in einer Detailansicht einen Kanal 8 des Trägerkörpers 1 in der zweiten Zone 16. Die glatten 10 und gewellten Bleche 11 des Trägerkörpers 1 weisen eine katalytisch aktive Beschichtung 15 zur Reduktion der bereits desorbierten Stickoxide auf.

[0025] Der erfindungsgemäße Trägerkörper mit einem Adsorbiermaterial zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases hat ein Adsorbervolumen, welches 5% bis 75 vorzugsweise 5% bis 45%, des Brennkammervolumens einer Verbrennungskraftmaschine beträgt. Ein derart ausgeführter Trägerkörper gewährleistet ein gutes Kaltstartverhalten der Abgasanlage und vermeidet den Ausstoß von Stickoxiden.

Bezugszeichenliste

- 1 Trägerkörper
- 2 Adsorbiermaterial

3 Brennkammer	
4 Verbrennungskraftmaschine	
5 Brennkammervolumen	
6 Adsorbervolumen	
7 Querschnitt	5
8 Kanal	
9 Blechlage	
10 glattes Blech	
11 gewelltes Blech	
12 Dicke	10
13 Zeolithstruktur	
14 Kaliumoxidbestandteile	
15 katalytisch aktive Beschichtung	
16 erste Zone	
17 Strömungsrichtung	15
18 zweite Zone	
19 Mantelrohr	
20 Abgasanlage	
21 Automobil	
22 Schalldämpfer	20
23 Hauptkatalysator	
24 Vorkatalysator	
25 Motorsteuerung	
26 Abgasleitung	
27 Achse	25

tung (15) aufweist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Patentansprüche

1. Trägerkörper (1) mit einem Adsorbermaterial (2) zum Adsorbieren von Stickoxiden eines Abgases, das in wenigstens einer Brennkammer (3) einer Verbrennungskraftmaschine (4) erzeugt wird, wobei alle Brennkammern (3) zusammen ein Brennkammervolumen (5) und der Trägerkörper (1) ein Adsorbervolumen (6) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbervolumen (6) 5% bis 75%, vorzugsweise 5% bis 45%, des Brennkammervolumens (5) beträgt, 30
2. Trägerkörper nach Anspruch 1, wobei der Trägerkörper (1) eine über einen Querschnitt (7) verteilte Anzahl für das Abgas durchströmbare Kanäle (8) aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittlere Kanaldichte über den Querschnitt (7) mindestens 700 cpsi beträgt, 40
3. Trägerkörper nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trägerkörper (1) Blechlagen (9) aufweist, die zumindest teilweise so strukturiert sind, daß diese für das Abgas durchströmbare Kanäle (8) bilden, 45
4. Trägerkörper nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Blechlagen (9) mit Blechen (10, 11) ausgeführt sind, welche eine Dicke (12) von 0,02 mm bis 0,08 mm haben, insbesondere kleiner als 0,03 mm, 50
5. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbermaterial (2) eine Zeolithstruktur (13) und/oder Kaliumoxidbestandteile (14) aufweist, 55
6. Trägerkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Trägerkörper (1) eine katalytisch aktive Beschichtung (15) zur Reduktion von Stickoxiden aufweist, 60
7. Trägerkörper nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Adsorbermaterial (2) in einer ersten Zone (16) angeordnet ist, wobei der Trägerkörper (1) in Strömungsrichtung (17) des Abgases nachfolgend eine zweite Zone (18) mit der katalytisch aktiven Beschich- 65

FIG.1

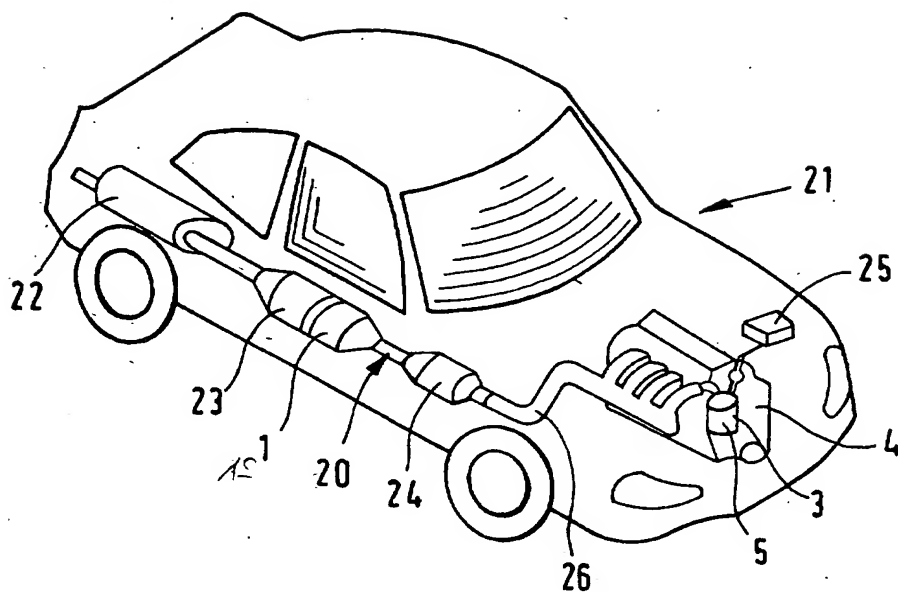


FIG.2

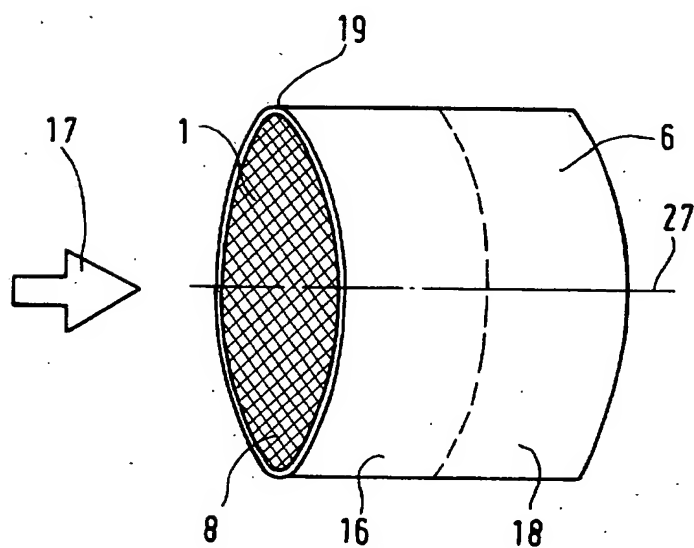


FIG. 3

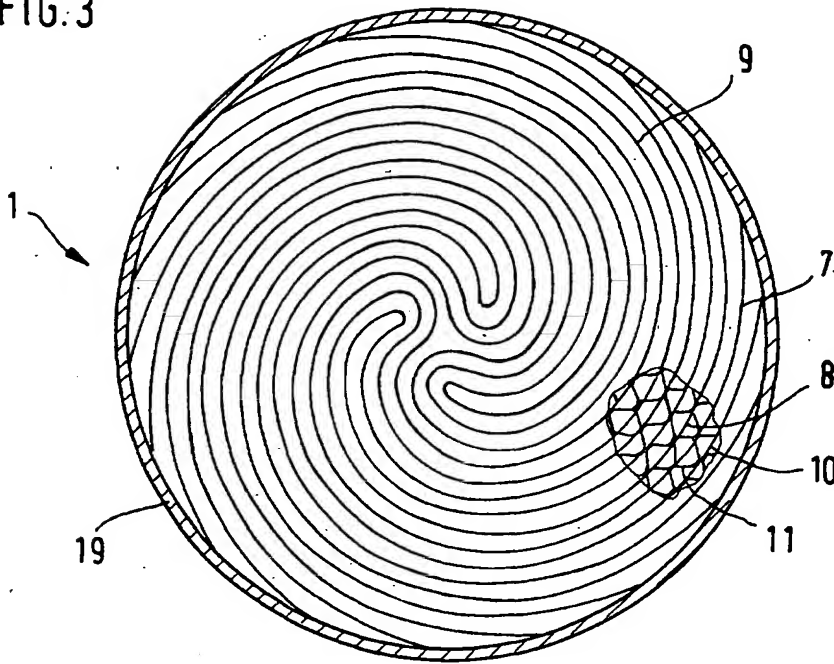


FIG. 4

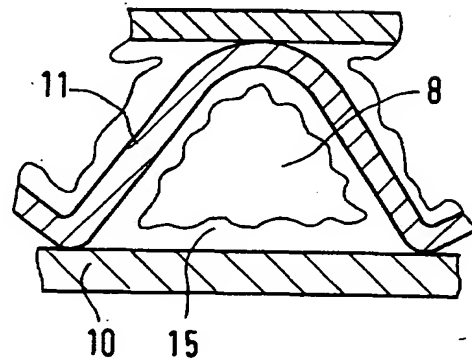
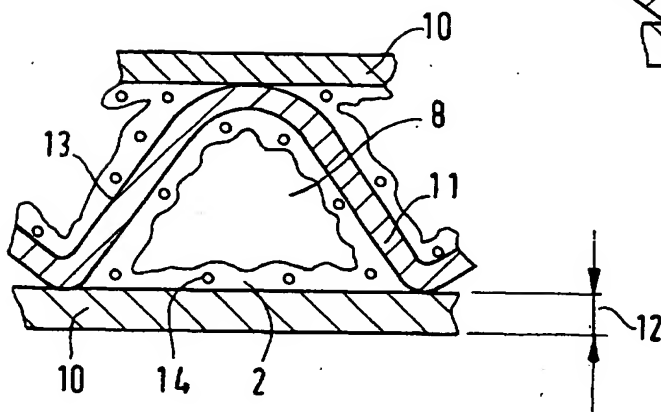


FIG. 5